# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

000.0

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-206020

(43) Date of publication of application: 13.08.1993

(51)Int.CI.

H01L 21/027

GO3F 7/38

(21)Application number: 04-195728

(71)Applicant : AMERICAN TELEPH & TELEGR CO

<ATT>

(22)Date of filing:

23.07.1992

(72)Inventor: NOVEMBRE ANTHONY E

(30)Priority

Priority number: 91 734423

Priority date : 23.07.1991

Priority country: US

## (54) MANUFACTURE OF DEVICE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the sensitivity for exposure and to improve pattern quality by removing a protecting group from polymer, so that the difference in thicknesses between an exposed region and a non-exposed region becomes less than a specified value % of the thickness of the resist at the non-exposed region in the resist which comprises a polymer having a protecting group.

CONSTITUTION: A chemically amplified resist containing poly(4-t-butoxycarbonyl- oxystyrene) of a polymer having a protecting group is formed on a device substrate. Thereafter, processing for removing a substantial part of the protecting group is performed. The degree of removal is set, so that the difference in thicknesses between the exposure region immediately before development and the non-exposed region becomes less than 30% of the thickness of the resist at the non-exposed region immediately prior to the development. Thus, the exposure sensitivity an be increased by the specified processing for the chemically amplified resist, the pattern quality can be improved at the same time, and the performance controlling characteristic when the pattern transfer is performed by etching can be improved,

# LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

識別記号

(51)IntCL<sup>5</sup>

# (12) 公開特許公報(A)

厅内整理番号

FI

(11)特許出版公開發母

# 特開平5-206020

技術表示固所

(43)公開日 平成5年(1993)8月13日

| · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |                |              |                   |          |           |                |
|---------------------------------------|----------------|--------------|-------------------|----------|-----------|----------------|
| H01L 21/027                           |                |              |                   | <b>:</b> |           |                |
| G03F 7/38                             | 5 O 1 ·        | 7124-2H      |                   |          | •         |                |
|                                       |                | 7352-4M      | HOIL              | 21/ 30 · | 361       | K .            |
| •                                     |                | 7352-4M      |                   |          | 361       | R              |
|                                       |                |              |                   | 審査請求 未   | 請求 調求事    | (の数8(全 6 頁)    |
| (21)出顯番号                              | 特頤平4-195728    |              | (71)出願人 390035493 |          |           |                |
|                                       |                |              |                   | アメリカン    | テレフォン     | アンド テレグ        |
| (22)出願日                               | 平成 4年(1992) 7月 | <b>323</b> 8 | ,                 | ラフ カム    | パニー       |                |
|                                       |                |              |                   | AMERI    | CAN TE    | LEPHONE        |
| (31)優先權主張番号                           | 734423         |              |                   | AND T    | ELEGPA    | PH COMPA       |
| (32)優先日                               | 1991年7月23日     |              |                   | NY       |           |                |
| (33)優先橋主張園                            | 米国(US)         |              |                   | アメリカ合    | 衆国 10013- | -2412 === 3.   |
|                                       |                |              |                   | ーク ニュ    | ーヨーク ア    | ヴェニュー オブ       |
|                                       | •              |              |                   | ジ アメ     | リカズ 32    |                |
|                                       |                |              | (72)発明者           | アンソニー    | エドワード     | <b>ノヴェンヴァー</b> |
|                                       |                |              |                   | アメリカ合    | 衆国 07083  | ニュージャーシ        |
|                                       |                |              |                   | ィ,ユニオ    | ン,サミット    | □ — F 645      |
|                                       |                | •            | (74)代理人           | 弁理士 岡    | 郎 正夫 (    | (外2名)          |
|                                       |                |              |                   |          |           |                |

#### (54) 【発明の名称】 デパイスの製造方法

#### (57)【要約】

【構成】 本発明の方法は、基材上に放射線感受性材料を推積させること、前記材料を焼付けること、前記材料をがクーン化した活性線放射線で露光すること、前記整光後に前記材料を焼付けること、前記材料を現像剤にさらしてパターンを形成すること、および前記パターン形成された材料をデバイスの製造に使用する工程からなるデバイスの製造方法であって、前記感光性材料が保護基を含む置換基を有する材料からなること、および露光区域と非露光区域との間の厚さの窓が非露光区域における前記材料の厚さの30%未満になるように、前記露光後の前記焼付けの後で、ただし前記現像剤にさらす前に、十分な量の前記基を前記重合体から除去することを特徴とする方法である。

【効果】 特殊な処理により、電子デバイスのようなデバイスの製造に使用される化学的に増幅されたレジストの感度及びドライエッチングパターン制御性が著しく高くなり、画像品質が改良され。

1,000 1,01/11

# 【特許請求の範囲】

【踃求項1】 基材上に放射線感受性材料を堆積させる こと、前記材料を焼付けること、前記材料をパターン化 した活性放射線で落光すること、前記露光後に前記材料 を焼付けること、前記材料を現像剤にさらしてパターン を形成すること、および前記パターン形成された材料を デバイスの製造に使用する工程からなるデパイスの製造 方法であって、前記感光性材料が保護器を含む置換器を 有する材料からなること、および露光区域と非露光区域 との間の厚さの差が非露光区域における前記材料の厚さ 10 の30%未満になるように、前記露光後の前記焼付けの 後で、ただし前記現像剤にさらす前に、十分な量の前記 基を前記重合体から除去することを特徴とする方法。

【請求項2】 前記露光前焼付けを130~180°Cの 施囲の温度で行なう請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記露光後焼付けを105~150°Cの 範囲の温度で行なう請求項2記載の方法。

【謂求項4】 前記露光後焼付けを105~150°Cの 範囲の温度で行なう請求項 1 記載の方法。

【請求項5】 前記保護基がt-ブトキシカルボニルか 20 らなる篩求項1記載の方法。

【請求項6】 前記重合体がポリ(4-t-ブトキシカ ルボニルオキシスチレンーコー二酸化硫黄)からなる謂 求項5記載の方法。

【請求項7】 前記重合体がポリ(4-t-ブトキシカ ルポニルオキシスチレンーコー二酸化硫黄)からなる請 求項1記載の方法。

《請求項8》 前記放射線感受性材料が、前記重合体と は別に、前記放射線に対する前記露光により酸を発生す る組成物を含む請求項1記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、平版印刷方法、特にデバイス製 造を含む平版印刷方法に関する。

【0002】半導体デバイスのようなデバイスの製造に は、一般的に平版印刷方法が使用される。基板、例えば シリコン基板上で処理する1個のデバイス、または複数 のデバイス全体を同時に露光するので、この方法は全体 露光と考えられる。すなわち、露光する光に対して感受 性がある材料すなわちレジストで、基板例えばシリコン ウエハーの表面を被覆し、それを処理して複数のデバイ 40 スを形成する。被覆材料を(必要であれば)焼き付け、 閻隔を開けて放射し、例えばレジストに到達する光がそ の下にある極板に転写すべき所望のパターンに対応する ようにマスクを通した光にあて、次いで露光後の焼き付 けを行なってからそのパターンを現像する。

【0003】保護艦を有する重合体を含むレジスト材料 は、1989年3月14日付けの米国特許第4.81 2, 542号に記載されている。これらの材料中に存在 する保護基は、レジスト材料の形成中に好ましくない反

ような保護器は、レジストの作用には関与しないので、 露光の前または後に、加熱のような手段によりレジスト 材料全体から除去する。例えば、ポリ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン-コー 0 -ニトロー aーメチルベンジルメタクリルレート) (poly(4-tertbutoxycarbonyloxystyrene-co-o-nitro- α-methylbenzy l methacrylate)) のような合成重合体では、 t e r t ープトキシカルポニル保護基を除去してヒドロキシル嶝 換基を残す。次いでこの置換基は、露光および焼付けの 後に、露光区域にアルカリ溶解性を付与する酸部分を与 える機能を果たす。しかし、保護基は所望のパターンの 形成には関与しない。

【0004】保醯基を有するレジストの露光に使用する 平版印刷方法の中で、写真平版印刷が使用されることが 多い。写真平版印刷法には、全体露光技術に適している という利点がある。全体露光は、レジストの露光に使用 するエネルギーが超子線である場合に通常使用されるラ スター走査技術のような他の方法に比較して相対的に迅 速なので有利である。しかし、一般的に、近紫外または 可視光線で全体露光することにより得られる解像麼は、 電子平版印刷のような他の方法により達成される解像度 よりも幾分劣る。

【0005】全体露光による解像度は、深紫外光線また はX級の使用により遊成される。X線露光は、一般的に 深紫外光線による露光よりも高い解像度を与える可能性 があるが、広範囲に研究されていない。深紫外放射線に 感受性があるフォトレジストを製造するための一つの研 究では、照射により酸部分を発生する化合物を、熱の作 用によりその酸と反応する重合体と共に使用している。 30 この反応は、平版印刷方法に関与し、重合体から除去さ れてヒドロキシルまたはカルボン酸基のような酸性部分 を形成する保證基を通して行なうことが多い。

【0006】代表的な酸発生剤/酸感受性重合体の組合 わせには、感光性酸発生剤としてオニウム塩、および反 応性**置換基例えば** t ープトキシカルボニル保護基を有す るポリ(4 - t -プトキシカルポニルオキシスチレン)<sub>.</sub> のような重合体が含まれる(イトーらの1985年1月 1日付けの米国特許第4, 491, 628号参照)。そ のような系は、活性放射線により1個の酸分子が生成す ることにより、その酸感受性重合体中の複数の分子に反 応が誘発されるので、一般的に化学的増幅系と呼ばれ る。

【0007】化学的に増幅されるレジストの感度を改良 する試みがなされている。カナダ特許出願2.001. 384号に記載されているような材料には、保護基が使 用されている。この特許出願では、保護基を含む重合体 を溶媒化し、その溶液を加熱しながら酸を加えて処理 し、保護基の一部を除去する。このようにして部分的に 保護された重合体から酸を除去し、次いで重合体を単離 応が起こるのを防ぐために合成工程で使用される。その 50 し、光酸発生剤をスピンコーティング用溶剤と共に重合

(3)

特開平5-206020

体に加え、次いでこの混合物で基板を被覆し、続いて露 光する。この方法は、合成後の追加反応および被覆前の 面倒な酸の除去を必要とするので、好ましくない。

3

【0008】酸発生剤/重合体の組合わせの感度を高く するためのもう一つの方法は、酸に敏感な置換基および 重合体鎖中に存在し照射により鎖を切断し分子量を下げ る部分の両方を含む貫合体を使用している。R.G.タ ラスコン (Tarascon) らのProceedings of Regional Te chnical Conference on Photopolymers, Principles, Pro cesses and Materials, Mid Hudson Section, Society o 10 f Plastic Engineers, 1988年10月30日~11月 2日、エレンビル (Ellenville) 、N. Y. 、11頁、 およびR. G. タラスコンらのPolymer Engineering an d Science, 29,850 (1989年) に記載されているよう に、そのような組合わせの一つは、酸発生剤および主鎖

【0009】ポリ(4-t-ブトキシカルポニルオキシ スチレン)を含むレジストのような化学的に増幅したレ ジストは、微細な線を露光するのに非常に有望ではある が、これらの材料は、露光および露光後の焼き付けによ 20 り収縮する傾向を示している。そのような収縮により、 画像の品質が損なわれ、紫外線、X線、または電子線露 光の使用により得られる解像度の改善がある程度阻害さ れる。したがって、化学的に増幅したレジストは極めて 有望ではあるが、さらに改良する必要がある。

中にスルホン部分を有する重合体を含む。

【0010】化学的に増幅したレジストは、特殊な処理 手段により改良される。特に、レジストをアバイス基板 上に形成した後、保護基の実質的部分を除去するための 処置を行なう。除去する量は特定の重合体および保護機 により異なる。除去の程度は、現像直前の露光区域と非 30 盤光区域との間のレジスト材料の厚さの差が、現像直前 の非露光区域におけるレジストの厚さの30%以下、好 ましくは25%以下、最も好ましくは20%以下になる ように、レジスト体稵の損失を制限するのに十分な程度 にすべきである。しかし、脱保誣基は、露光区域と非額 光区域との間の十分な溶解度差が失われ、現像が妨げら れる程大きくすべきではない。例えば、二酸化硫黄と4 - t - ブトキシカルポニルオキシスチレンの共産合体で は、除去がレジストの重合体成分中に存在する保護基の 少なくとも5%であり、好ましくは15%を超え、最も 40 好ましくは50%を超えるが、90%を超えるのは避け るのが好ましい。露光、露光後の焼き付け、および現像 により、部分的に脱保護していないレジスト材料と比較 して、露光に対する感度が落しく増加し、画像品質が向 上する。例えば、2.6:1の4-t-プトキシカルボ ニルオキシスチレン:二酸化硫蛍共重合体からなるレジ スト材料は、露光前に155"Cの温度で2分間真空ホッ トプレート焼付けし、露光後に140°Cの温度で2 分間真空ホットプレート焼付けすると、非露光区域にお ける保護基の 17.5%が除去される。25mJ/cm²まで 50 ストは、A.E.ノベンベレ (Novembre) らのProceedi

の良好なX線感度が達成され、25mJ/cm<sup>2</sup>で露光した区 域と非露光区域との間のフィルム厚の差の百分率は1 9.3%になる。その上、0.5 µm 未満のパターン も、龜裂、緊張または他の歪による画像品質の損失なし に描くことができる。その結果、化学的に増幅したレジ ストの、X線放射のような放射による露光に対する重要 性が著しく増加する。また、現像後に残る本質的に脱保 **護したパターンは、保護したパターンよりもプラズマエ** ッチング環境に対する耐性が高いと思われる。フィルム から得られる揮発性またはエッチングされた生成物の量 により、および完全に保護された重合体と比較して、エ ッチング環境におけるプラズマ化学の変質が脱保證によ り少なくなると考えられる。

4

【0011】上に述べたように、化学的に増幅されたレ ジストに対する一連の特定な処理により、露光感度を著 しく増加すると共に、パターン品質が改良され、エッチ ングによりパターン転写する際の特性制御性が向上す る。デバイスを製造する際のレジストの処理方法は、デ バイス基板上にレジストを形成した後に保護基を除去す るための処理以外は、従来の方法である。例えば、し、 F. トンプソン (Thompson) らのIntroduction to Micr olithography, ACS Symposium Series 219, American Che mical Socrety, ワシントン、D. C. 、(1983 年)、199~210頁に記載されているような従来の **露光および現像技術が適切である。さらに、トンプソ** ン、同上、186頁に記載されているような、スピンコ ーティングのような巫板被覆技術を使用するのも有利で ある。X線、深紫外放射線、電子線のような帯電粒子線 などの露光線が好適である。レジスト材料は、露光およ び現像の後、それに続くデバイス処理に使用される。例 えば、レジストは金属層の上に位置し、その金属層をエ ッチングし、レジスト中のパターンに相当するパターン を金属中に形成する。あるいは、パターン形成したレジ ストを有する基材板に金属を堆積させ、レジストを除去 し、その後に望ましいパターンの堆積金属を残す。ある いは、レジストは、プラナリゼーション層として、また はイオン埋め込みマスクとして使用される。

【0012】本発明に含まれるレジスト材料は、熟によ り除去することができ、放射線に対する露光により発生 した酸と反応して保護基を除去し、水性塩器に可溶な部 分を残す置換基を有する重合体を含む。(本発明におけ る保護基は、レジストが現像剤に溶解をするのを防ぐの に寄与する基である。)また、レジストは露光により酸 を発生する成分を有する。この成分は、前に述べた重合 体材料から分離されているか、または重合体材料の一部 をなす。別の酸発生成分を有するレジストは、E.ライ ヒマニス (Reichmanis) らの Chemistry Materials. 3, 394 (1991年) に記載されており、酸発生置 換基と酸感受性置換基の両方を含む重含体を有するレジ

Manual throughton to the

יס בו לאומע <u>המלטר ולם מלאומד</u> לאלא אי מוּאַמ מוּגר ביי

ng SPIE、1466、89 (1991年) に記載さ れている。

【0013】基板上にレジスト材料を形成した後、保鹽 基を部分的に除去する処理を行なう。保護基をより多く 除去する程、感度の増加が大きく、エッチングによるバ ターン転写の際の特性が調整し易くなる。その上、現像 直前のレジストの露光区域と非露光区域との間の厚さの 差が、現像直前の非露光区域のレジストの厚さの30% 以下になるように、十分な保護基を除去すべきである。 しかし、重合体から除去する保護基の量は、露光区域と 10 非露光区域との間の溶解度に差をつけてバターン現象す るのに十分な虚が残るように制限すべきである。有利な 方法の一つは、保護基の適切な部分を除去するのに十分 な温度に、望ましい程度の脱保護を行なうだけの時間、 材料を加熱することである。そのような脱保護を行なう のに必要な温度は、特定の重合体および使用する保護基 により異なる。一般的に、ポリ(4-t-プトキシカル ボニルオキシスチレンーコー二酸化硫黄)(poly(4-tbutoxycarbonyloxystyrene-co-sulfur dioxide)) (P TBSS) のような共重合体では、130~190°C の範囲の温度で脱保籐が行なわれるのに十分である。1 30°C未満の温度は脱保設を行なうには一般に有効では なく、190°Cを超える温度では過度に短い時間内に全 部の脱保證が行なわれてしまう。 2 成分系では、酸発生 剤が熱に敏感であり、125~150°Cの範囲の温度が より適切である場合が多い。

【0014】必要な脱保謹は1操作で行なう必要はな い。例えば、保護基の除去は、露光前焼付けおよび露光 後焼付けの両工程で可能である。レジストを現像媒体、 例えば現像溶剤にさらす前に、露光区域で十分な脱保證 30 を達成し、これらの区域を可溶にし、一方、非露光区域 では、脱保護は現像の際に署しい溶解性を引き起こす程 大きく行なわれるべきではない。露光前焼付けで少なく とも鄙分的な脱保護を行なうのが有利である。これは酸 発生により脱保護すべき基が少なくなり、感度が高くな るためである。続いて、露光後焼付けでさらに脱保護す るのが望ましい。これは、脱保護のためにより高い温度 を使用することにより、酸と保證基の反応速度が増加す るために感度が改善され、非露光区域をさらに脱保護さ れ、露光区域と非露光区域との間の体積損失の差(厚さ 40 の差)が小さくなるためである。

【0015】一般的に、PTBSSのような、組成およ び分子量が異なる重合体材料では、約130~180°C の範囲の温度で、10~300秒間露光前焼付けするこ とにより、レジストフィルム全体に渡って5~70%の 相当する保護が行なわれる。続いて、約105~150 "Cの範囲の温度で、10~500秒間露光後焼付けする ことにより、顔光区域で完全な脱保護および非露光区域 で90%までの脱保護が行なわれる。比較試料により、

れるのに必要な正確な温度および時間を容易に決定する ことができる。

【0016】上に述べたように、脱保蕸を引き起こすた めに使用する方法は、保護基が過度に除去されて、相当 の溶解度の差がなくなるため、現像によりパターン図の 損失を生するのを避けるために、注意深く調盤する必要 がある。比較試料を使用して、そのような脱保護方法に 関連する脱保護基程度を容易に決定することができる。 【0017】レジストの重合体成分に使用される代表的 な保護基には、ヒープトキシカルボニルおよびヒープチ ルがある。これらの基は一般にヒドロキシルまたはカル ボニルのような置換器を保護するために使用される。 (tープトキシカルポニル保護基は一般的にカルボキシ レートには適していない)これらの保護基および保護さ れた置換基は、オニウム塩およびスルホン酸のニトロベ ンジルエステルのような酸発生剤と共に有利に使用され る。しかし、酸発生剤は、盛光前の脱保護基操作により 著しい影響を受けないように、注意深く選択すべきであ

る。すなわち、被履時にレジスト中に存在する酸発生剤 の0. 5モル%未満が活性放射線で露光する前に酸に変 換されるべきである。したがって、125~150°Cの 範囲の温度で超光前焼付けを行なう場合、酸発生剤は、 150°C未満の温度では本質的に分解を行なうべきでは ない。125-150°Cの範囲で露光前焼付けするに は、ここに参考として組み入れる、1990年8月9日 付けの米国特許出願第07/565.074号に記載さ れるビス (2-ニトロー6-トリフルオロメチルベンジ ル)1,3-ベンゼンジスルホネートのような酸発生剤 を使用するのが有利である。レジスト成分に望ましい他 の特性は、ここに参考として組み入れる1991年2月 26日付けの米国特許第4,996,136号に記載さ れている。

【0018】下記の寒施例により、デバイス製造のため の本発明に係わる方法でパターン形成に使用する条件を 説明する。

## 【0019】 実施例1

レジスト溶液の調製:約6.15グラムの2.6:1の 4 - t - ブトキシカルポニルオキシスチレン:二酸化硫 黄のレジストを100mlの3-エトキシプロピオン酸エ チルに溶解させた。この溶液を、1.0、0.5および 0. 2 um ミリポア テフロン (登録商標) フィルター からなる積み重ねフィルターを通して2回濾過した。 レジストフィルムの製造:主表面を1,0,0結晶面に 有するシリコンウエハーを炉中で120°Cで5分間蒸気 プライミングすることにより、ヘキサメチルジシラザン で処理した。この処理の後、約5mlの2.6:1の4t-ブトキシカルポニルオキシスチレン:二酸化硫黄の レジストを含む溶液をウエハーの主表面上に置き、この ウエハーを5000rpm で約1分間回転させた。次い 特定のレジスト組成物で窮ましいレベルに脱保護が得ら 50 で、この被覆したウエハーを真空ホットプレート上で 1

5 5"Cで 2 分間落光前焼付けし、 0 . 4 3 μm のレジス トフィルム原を得た。

画像形成:被覆ウエハーの選択した区域を、0.4~ 1. 0 μπ の集中したおよび孤立した線および空間の特 徴を有するシリコン上に金をバターン化したX線マスク を通して、ハンプシャー インスツルメント シリーズ 5000p近接プリントステッパーを使用して、5~4  $OmJ/cm^2$ の一連の $X線(\lambda = 14)$ 線量で露光した。 最後の区域を露光した後、直ちに真空ホットプレートを 使用して140"Cで2.5分間ウエハーを焼付けた。露 10 れなかった。 光区域および非露光区域のフィルムの厚さをプロファイ ロメーター (テンカー アルファ ステップ) で測定 し、次いでウエハーを0.17Nの水酸化テトラメチル アンモニウム溶液に30秒間浸漬し、脱イオン水で20 秒間洗浄した。露光区域および非露光区域のフィルム厚 さを現像後に再び測定した。100x150μm の露光 区域を現像剤中に溶解させるのに必要な最低線量として 定義される測定感度 (D<sub>s</sub>)は、25 mJ/cm<sup>2</sup>であった。こ の線量で露光した区域と非露光区域との間のフィルム差 を露光後焼付けの後の非露光区域の厚さで割った百分率 20 は19.3であった。露光前および露光後焼付けによ る、非露光区域の脱保護の測定百分率は17.5であっ た。この値は、同じ速度で被覆され(0.475μπ 厚)、105°Cで2分間および140°Cで2、5分間、 それぞれ露光前および露光後焼付けした同じレジストに ついて得られた50mJ/cm の感度に相当する。50mJ/c m²に露光した区域と非露光区域におけるフィルム差百分 率は32.6であり、現像前の非露光区域における脱保 護およびフィルム損失は観察されなかった。図は、感度 (D<sub>s</sub>)、およびD<sub>s</sub> で露光した区域と非露光で露光後焼 30 付けした区域との間のフィルム厚蓬の百分率と、露光前 焼付け温度との関係を示す。

#### 【0020】寒施例2

露光前焼付け条件を160°Cで2分間に調節した以外 は、実施例1に記載するすべての条件を使用した。これ らの条件から、露光前焼付けした後のレジスト厚さは 40μm に、感度は15mJ/cm²になった。この線量 で露光したフィルム区域と非露光区域との間のフィルム 厚差の百分率は11.0であった。現像前の非露光区域 で除去された保護基の百分率は50であった。

# 【0021】 <u>実施例3</u>

# 【実施例3】

 1:1の4-t-プトキシカルポニルオキシスチレ ン:二酸化硫黄のレジストの0.42μm フィルムを 5"シリコンウエハー上に回転速度 5 0 0 0 rpmで形成 した。この被覆ウエハーを真空ホットプレートで150 "Cで2分間廃付けた。このフィルムを実施例1と同じ露 光エネルギーおよび条件で処理し、露光後、直ちに14 0"0で1.5分問焼付け、実施例1と同様に現像した。 4であった。次いで、ウエハーを1:15:1.6の水

と非露光区域との間のフィルム厚差の百分率は8.3で あった。現像前の非露光区域で除去された保護器の百分 率は40であった。この値は、105°Cで2分間および 140°Cで2.5分間、それぞれ露光前および後焼付け した上記レジストの0. 44μm フィルムに対して得ら れた結果に相当する。得られた感度は30mJ/cm2で、こ の線量で露光した区域と非露光区域との間のフィルム厚 差の百分率は25.4であった。この焼付け条件の結果 による非露光区域の脱保護およびフィルム損失は観察さ

## 【0022】<u>実施例4</u>

約200mlの3-エトキシプロピオン酸エチルに、約4 0グラムの3:1の4ーェープトキシカルボニルオキシ スチレン:二酸化硫黄の共重合体および約3.2グラム のビス (2-二トロー6-トリフルオロメチルベンジ ル) 1, 3ーペンゼンジスルホネートを加えた(重合体 は1991年2月26日付けの米国特許第4, 996. 136号に記載されているようにして調製し、酸発生剤 は1990年8月9日付けの米国特許出願第07/56 5074号に記載されているようにして調製した。)こ の溶液を、最上部のフィルターが1.0μm の平均細孔 径、中間フィルターが 0. 5 μm の平均細孔径および最 下部のフィルターが 0、 2 μπ の平均細孔径を有するテ フロン(登録商標)重合体薄膜フィルターを積み重ねた ものを通して3回濾過した。主表面を1,0,0結晶面 に有するシリコンウエハーをイールド エンジニヤリン グ システムズ社の炉中で120°Cで3分間蒸気プライ ミングすることにより、ヘキサメチルジシラザンで処理 した。この処理の後、約5mlの、レジスト重合体と酸発 生剤の溶液をウエハーの主表面上に置き、このウエハー を5000rpm で約1分間回転させた。次いで、このウ エハーを真空ホットプレート上で130°Cで120秒間 露光前焼付けし、0.95μm のレジストフィルム厚を 得た(被覆および露光前焼付けはシリコン バレー グ ループシステム88ウエハートラックで行なった)。 次いで、このウエハーを、0.35NAレンズおよび5 X縮小光学系を有するGCAレーザーステップ(登録商 標)プロトタイプ深UV露光システムの試料ホルダーに 挿入した。露光 (x=248m) は、0.25~10 μ 40 m まで変化する線および空間を有する石英上にクロムを バターン化したマスクを通して行なった。露光線量は、 各線量単位が約0.8mJ/cm²間隔で、2~98線量単位 で行なった。ウエハーを露光装置から取り外し、直ちに セミコンダクター システムズ社の真空ホットプレート 上で115°Cで約30秒間焼付けた。露光後焼付けの後 のレジストフィルムの非露光区域のフィルムの厚さは約 0.85 μm であった。露光後焼付けの後の、露光した 区域と非露光区域との間のフィルム厚差の百分率は約2 測定感度は10mJ/cm であり、この線景で露光した区域 50 酸化テトラメチルアンモニウム:水:2-プロパノール

(6)

特開平5-206020 10

9

の溶液に浸漬して現像した。 $0.5\mu m$  の線および空間 の画像を形成するのに必要な線量は、約34線量単位であった。この値は、それぞれ105 °Cで1分間露光前焼付けした時に得られる結果に相当する。この条件下で、

0. 5 µm の線および空間画像を解像するには9 6 線量

単位が必要であり、露光後焼付けの後のフィルムの、9 6線量単位で露光した区域と非露光区域との間の厚さの 差の百分率は32であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明で達成される結果を示す図である。

【図1】

